

文章编号: 0258-7025(2005)02-0274-03

Yb³⁺ 和 Er³⁺ 双掺氟氧玻璃的制备与 荧光特性的研究

杨魁胜, 孙 浩, 梁海莲, 张希艳

(长春理工大学材料与化工学院, 吉林 长春 130022)

摘要 为了提高上转换玻璃在蓝绿波段的发光效率, 以期望实现蓝绿波段的短波长激光器, 以 45PbF₂ + 45GeO₂ + 10WO₃ 为基质组份, 双掺 Yb³⁺ 和 Er³⁺ 稀土离子, 采用熔融技术, 退火温度为 380℃, 恒温 4 h 以上, 制得样品。用 V-棱镜测得基质折射率为 1.517, 样品折射率为 1.65。同时利用紫外-可见-红外光谱仪在 0.35~2.5 μm 的波长范围内测试得到样品的透过率, 发现基质玻璃在可见与近红外的透过率大于 73%, 而掺入 Er³⁺/Yb³⁺ 的上转换玻璃透过率大于 50%, 并且有稀土离子的特征吸收峰。用日本生产的 Hitachi F-4500 荧光光度计, 激发波长为 980 nm, 观测激发光谱, 样品在 545 nm 处有一较强的发光峰, 在 650 nm 处有一个相对弱的发光峰。

关键词 材料; 氟氧玻璃; 熔融法; 光谱

中图分类号 TN 244 **文献标识码** A

Investigation on the Preparation and Fluorescence Properties of Oxy-Fluoride Glass Co-Doped with Er³⁺ and Yb³⁺

YANG Kui-sheng, SUN Hao, LIANG Hai-lian, ZHANG Xi-yan

(School of Material and Chemical Engineering, Changchun University of
Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China)

Abstract To improve the luminescence efficiency of up-conversion glasses in the blue and green wavebands in hope of realizing short wavelenth laser, through the fusion method, the sample based on 45PbF₂ + 45GeO₂ + 10WO₃ host glass co-doped with Yb³⁺/Er³⁺ rare-earth ions was prepared. During the preparation, glass annealing temperature is 380℃ and maintaining constant-temperature lasts over 4 hours. By using the V-prism, it is found that the refractive index of host glass and the sample are 1.517 and 1.65, respectively. The transmittance is measured by using the ultraviolet-visible-infrared spectrometer in the wavelength range from 0.35 μm to 2.5 μm. The transmittance of the host glass is beyond 73%. That of the sample co-doped with Yb³⁺/Er³⁺ rare-earth ions is beyond 50% and there are characteristic absorption peaks of rare-earth ions. The emission spectrum was measured by using Japanese Hitachi F-4500 fluourescent photometer whose pump light is 980 nm semiconductor laser. There are a strong emission peak at 545 nm and a weak peak at 650 nm.

Key words material; oxy-fluoride glass; fusion method; spectrum

最近几年, 稀土离子掺杂的上转换发光玻璃的研究倍受关注^[1]。这种材料与大功率半导体激光器相匹配, 可望获得全固化紧凑激光的输出, 对于发展光盘技术、信息技术、激光彩色显示、生物医学诊断和水下光通信研究等技术有着重要的作用^[2,3]。

在重金属氟化物材料中掺入适量的稀土离子制成的氟化物玻璃受到人们的关注, 是因为其优越的特性。首先, 重金属氟化物从红外到紫外波段内均具有良好的透过性, 掺入离子后可输出不同波段的可见激光, 从而拓宽了其应用范围。其次上转换玻

收稿日期: 2003-09-04; 收到修改稿日期: 2004-04-26

基金项目: 吉林省科委发展基金(19990519-1)资助项目。

作者简介: 杨魁胜(1953—), 男, 长春理工大学副教授, 主要从事上转换发光材料研究。E-mail: ccyksh@126.com

玻璃可以通过基质成分的改变,添加适量的稀土离子,掺杂量远远大于晶体。与晶体相比,上转换玻璃具有制备工艺简单,成本低,可制成大尺寸上转换发光材料等优点,其上转换效率与最好的氟化物晶体相当^[4~8]。

虽然全氟化物玻璃上转换发光效率较高,但它的化学稳定性和机械强度差,抗激光损伤阈值低,使其发展中受到限制,促使人们致力于寻找新的基质材料。氟氧化物作为上转换的基质材料,是一种既方便又有效的尝试。这种材料能将氟化物镶嵌于氧化物中,既具有氟化物的高的转换效率,又具有氧化物较好的稳定性。本文采用了氟氧化物体系,制备出了较好的氟氧上转换发光玻璃。

1 实验

采用的玻璃基质组份为 PbF₂-GeO₂-WO₃,其组成为 [50 - (x + y)]PbF₂-40GeO₂-10WO_{3-x}YbF_{3-y}ErF₃, x + y = 10。按摩尔比精确称量后,进行充分研磨、混匀,放入铂金坩锅中,送入马弗炉内熔化。在 950℃ 恒温 20 min 出炉,浇铸到铁板上成型,然后迅速送入退火炉中退火。在 380℃ 保温 4 h 以上,关闭电源,随炉冷却到室温制得样品。样品检测采用日本 Hatachi F-4500 荧光光度计,激发波长为 980 nm,测得发光光谱。样品在 545 nm 处呈现较强的发光峰。

2 结果与讨论

2.1 基质成分对发光性能的影响及作用

作为上转换发光材料的基质成分,要求在近红外区具有良好的透过性和较高的量子效率,同时还应具有低的声子能量和产生大量长寿命的中间能级。根据这一理论所适用的各基质成分的组成和红外吸收关系,尽管构成玻璃的是极性共价键,但可以将其当作离子化合物来处理,作为离子键双原子晶体的晶格振动满足下列表达式

$$\omega_0^2 = 2\beta(1/M + 1/m), \quad (1)$$

式中 ω_0 为吸收带频率, M, m 为阴阳离子质量, $\beta = f(a, c)$ 为结合力常数, a 为离子间距, c 为弹性模数。

从(1)式可以看出,阴阳离子质量越大,离子间引力越小,则对红外吸收越小。在 45PbF₂-45GeO₂-10WO₃ 基质材料中 Pb³⁺ 和 W⁶⁺ 阳离子均具有较大的质量,而且 F⁻ 相对 O²⁻ 的质量也略大,加入的

GeO₂ 因其键强较小, β 值较小,所以对近红外光几乎不吸收。

2.2 稀土离子对发光玻璃性能的影响

图 1, 2 为基质玻璃和掺稀土 Yb³⁺/Er³⁺ 的上转换玻璃的透过率曲线。从图中可以看出,在基质玻璃中掺入 Yb³⁺/Er³⁺ 时,透过率明显下降,同时还出现稀土离子的特征吸收峰。稀土离子在玻璃中是“网络修饰体”,熔点高、离子场强高、半径大、积聚强烈。从可见到近红外区吸收是由 4f 内层的禁戒跃迁引起的。因此稀土离子在玻璃中的光谱极其相似。从图中也可以观察到三个吸收峰与发射光谱的位置相吻合。

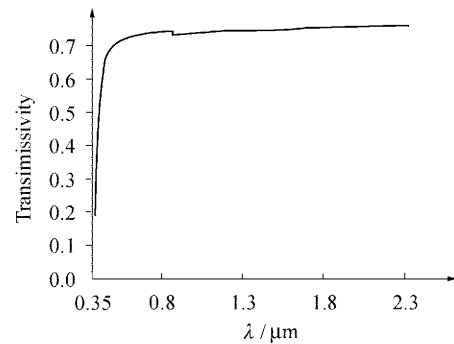


图 1 基质玻璃透过率曲线

Fig. 1 Transmittance curve of host glass

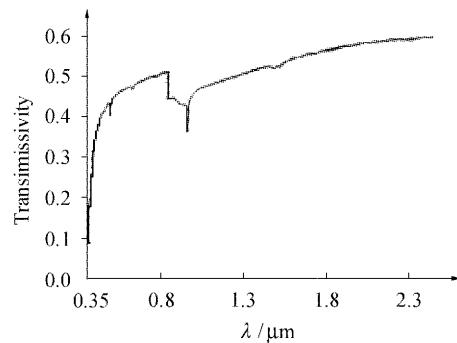


图 2 掺稀土 Yb³⁺/Er³⁺ 的上转换玻璃的透过率曲线

Fig. 2 Transmittance curve of up-conversion glass doped with Yb³⁺/Er³⁺

2.3 上转换玻璃的红外激发光谱以及发光机制

图 3 为 980 nm 半导体激光器抽运下的激发光谱图。图中有三个发光峰,分别为 528 nm, 545 nm 和 650 nm。根据 Er³⁺ 的能级图,三个发光峰依次对应于 ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2} 和 ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2} 的跃迁。图 4 为 Yb³⁺ 单掺和 Yb³⁺/Er³⁺ 双掺玻璃的上转换能级图。用 980 nm 半导体激光器激发时,由于 Yb³⁺ 离子对 980 nm 红外光有较大的吸收

截面,而 Yb^{3+} 的 $^2F_{5/2}$ 能级和 Er^{3+} 离子的 $^4I_{11/2}$ 能级非常接近,并且 Er^{3+} 离子的 $^4F_{7/2}$ 差不多有 $^4I_{11/2}$ 两倍的能量,所以存在 Yb^{3+} 到 Er^{3+} 的能量转换。处在激发态 $^4I_{11/2}$ 的离子也可能再吸收一个激发光子实现激发态吸收过程中转换,这三个过程最终都使 Er^{3+} 离子跃迁到 $^4F_{7/2}$ 态,该态主要是通过无辐射跃迁到 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 态,然后 $^2H_{11/2}$ 和 $^4S_{3/2}$ 向基态跃迁产生绿色发光,源于 $^4F_{9/2}$ 的红色上转换发光主要由 $^4I_{13/2}$ 能级的激发态吸收所致。

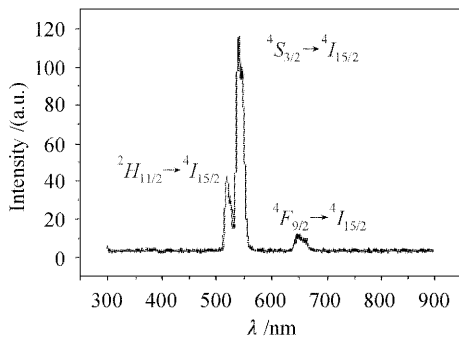


图 3 掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 玻璃样品的发射光谱图

Fig. 3 Emission spectrum of up-conversion glass sample doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

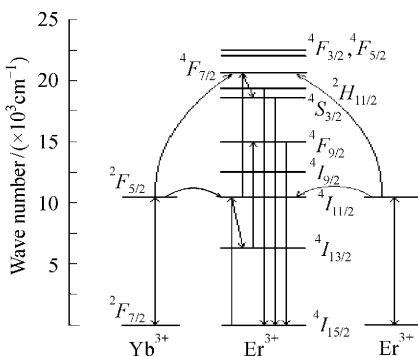


图 4 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 稀土离子相关的能级图

Fig. 4 Relative energy levels of Yb^{3+} and Er^{3+}

2.4 发光强度与抽运光强的关系

测量了样品在 980 nm 激光激发下,各个上转换发光峰的积分强度和激发激光强度之间的关系。结果如图 5 所示。

上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系可近似表示为 $I_{\text{vis}} \propto (I_{\text{in}})^n$,其中 I_{vis} 表示上转换发光强度, I_{in} 表示抽运功率,即输入红外激光的强度, n 表示发射一个可见光子所吸收的红外光子数。在双对数坐标中由曲线的斜率值可知该样品发射为双光子过程。

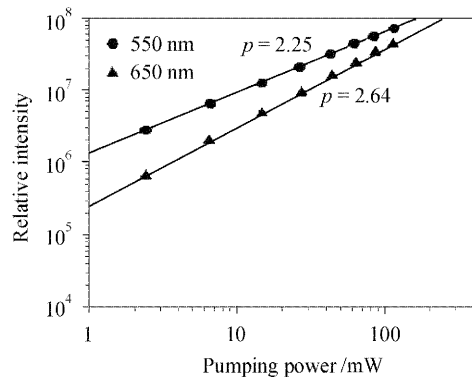


图 5 上转换发光强度与抽运激光功率之间的关系

Fig. 5 Up-conversion intensity verse pumping power

3 结 论

1) 通过大量的实验合成了组份为 $45\text{PbF}_2-45\text{GeO}_2-10\text{WO}_3$ 的基质玻璃。熔化温度为 950°C ,退火温度为 380°C 。2) 通过测量得到基质玻璃在 $0.4\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 范围内的透过率大于 70% ,折射率 n_d 为 1.517。3) 制备了双掺 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 的基质玻璃样品,发现在 545 nm 处有很强的绿色发光峰。4) 通过改善基质玻璃组份的质量和添加合适的稀土离子,很可能制备出适用于新型激光器的上转换玻璃。

参 考 文 献

- Gan Fuxi. Laser Material [M]. Shanghai: Publishing House of Science and Technology, 1996
- 干福熹. 激光材料[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1996
- M. Tsuda, K. Soga, H. Inoue *et al.*. Upconversion mechanism in Er^{3+} -doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**(1):29~37
- Wu Xu, J. P. Denis, G. Ozen *et al.*. Red to blue up-conversion emission of Tm^{3+} ions in Yb^{3+} -doped glass ceramic [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**(8):4180~4188
- Chen Xiaobo, Li Meixian, N. Sawanobori *et al.*. Direct up-conversion sensitization luminescence of Er^{3+} : oxyfluoride glass ceramics [J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(12):2482~2487
- 陈晓波,李美仙,N. Sawanobori 等. 掺 Er^{3+} 氟氧化物玻璃陶瓷的直接上转换敏化发光[J]. *物理学报*, 2000, **49**(12):2482~2487
- Xiao Siguo, Yang Xiaoliang, Liu Zhengwei. Violet upconverted luminescence in oxy-fluoride codoped by Er^{3+} , Yb^{3+} [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2000, **21**(4):359~362
- 肖思国,阳效良,刘政威. Yb,Er 共掺杂氟氧混合物玻璃的紫色上转换发光研究[J]. *发光学报*, 2000, **21**(4):359~362
- M. A. Chamarro, R. Cases. Energy up-conversion in (Yb, Ho) and (Yb, Tm) doped fluorohafnate glasses [J]. *J. Luminescence*, 1988, **42**(5):267~274
- Zhang Junjie, Zhang Long, Qi Changhong *et al.*. The influence of concentration of Yb^{3+} ions on luminescence and fluorescence lifetime in fluorozirconate and phosphate glasses [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(8):739~744
- 张军杰,张 龙,祁长鸿 等. 氟化物和磷酸盐玻璃中 Yb^{3+} 离子掺杂浓度对其发光及荧光寿命的影响[J]. *中国激光*, 1999, **A26**(8):739~744
- Zhang Long, Lin Fengying, Qi Changhong *et al.*. Spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}$ glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(6):757~761
- 张 龙,林风英,祁长鸿 等. Er^{3+} 单掺及 $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 双掺 $\text{LaLiP}_4\text{O}_{12}$ 玻璃光谱性质研究[J]. *光学学报*, 2001, **21**(6):757~761